

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—86748

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 32 B 27/00  
B 65 D 1/00

識別記号

庁内整理番号  
7166—4 F  
6862—3 E

⑬ 公開 昭和56年(1981)7月14日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 多層中空容器

⑯ 特 願 昭54—164487

⑰ 出 願 昭54(1979)12月18日

⑱ 発 明 者 風戸恵二

千葉市真砂5—13—20

⑲ 発 明 者 岩沢宜行

横浜市港北区日吉5—19—20

⑳ 出 願 人 凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

明 細 書

1. 発明の名称

多層中空容器

2. 特許請求の範囲

(1) 内層がフッ化ビニリデン樹脂、又は四フッ化エチレン—フッ化ビニリデン交互共重合樹脂、中間層がエチルアクリレート含有量5〜30重量%のエチレン—エチルアクリレート共重合体 (E E A)、酢酸ビニル含有量10〜40重量%のエチレン—酢酸ビニル共重合体 (E V A)、またはそれらの変性物あるいはそれらの混合樹脂、外層がポリオレフィンまたはガラス繊維あるいは無機充填剤を含有するポリオレフィンからなる多層中空容器。

(2) 外層に用いるポリオレフィンへの無機質充填剤の添加量が10〜60重量%である特許請求の範囲第1項記載の多層中空容器。

(3) 外層に用いるポリオレフィンへのガラス繊維添加量が5〜90重量%である特許請求の範囲第

1項記載の多層中空容器。

3. 発明の詳細な説明

本発明は農薬や燃料油、工業薬品を収納するのに適する容器に関する。

従来、農薬や燃料油、工業薬品 (芳香族炭化水素系、脂肪族炭化水素系) など一般に広く使用されているポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンでは耐薬品性が不十分で容器の膨潤や経時後のクラック現象が生じやすく安全性の面からも使用に耐えないものであった。このような耐薬品性を向上させる方法としてナイロンなどのような有機薬品に対して優れた樹脂を用いる方法があり、古くからナイロン単体による中空容器の成形が試みられて来たが、ナイロンの樹脂コストが高いこと、熔融粘度が低くドロウダウンが生じ成形加工が困難なこと、ボトル底部の融着部の密着性が悪く、ボトル落下時に容易に剝離してしまふなどの欠点が多く実用化されていない。したがって、現在このような内容物に対しては金属製やガラスボトルなどを使用することがほとんどで

あり、使用後における廃棄処理の困難性を含めてその代替え容器というものが強く望まれて来た。最近このような問題に対処する方法として、特開昭53-21675に示される如く、特に有機溶剤等にすぐれた耐性を示すナイロンやエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を内容液と直接する内層に使用し、中間層に接着性ポリオレフィンの3層で多層共押し出しブロー成形法により、<sup>耐</sup>薬品性及び成形加工性を有する容器が開発され実用化されつつある。しかしこのような樹脂はすべての内容液に優れた耐性を示すわけではなく、例えばナイロンではフェノール類、アルコール系、強酸、弱酸などに非常に弱い。またエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物ではナイロンと同様水酸基を有する溶剤に十分耐えられないという欠点があった。また金属も酸、ガラスはアルカリ系水和物に不適である。

一方全ての薬品に対して優れた耐性を示すものとして一般的に知られたフッ素樹脂がある。このフッ素樹脂は一般的に耐薬品性が優れ、吸水性も

- 3 -

フッ素を含有するため、TFEとほぼ同様の性能を示す。しかしながらフッ素樹脂は、すぐれた性能を有しているにもかかわらず非常に高価格である為、その用途が経済的な面から制約され一部の特殊な分野で使用されているにすぎない。

また、熱可塑性フッ素樹脂は一般に非粘着性に優れ、他樹脂との積層が困難であった。

本発明は上記の点に鑑み欠点を解消したものであり、熱可塑性を有するフッ素樹脂を用い優れた耐薬品性、防湿性及び耐層間接着性、経済的にも安価な多層共押し出し成形による多層中空容器を提供するものである。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明は内層が熱可塑性フッ素樹脂、中間層がエチレン-エチルアクリレート共重合体(EBA)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)または該EVAの変性体、外層がポリオレフィン、または無機質充填剤あるいはガラス繊維を含むポリオレフィンから成り多層共押し出しブロー成形法により成形された多層中空容器である。

- 5 -

全くなく、耐摩耗性、自己潤滑性、非粘着性などが合成樹脂の中でも最も優れている。このフッ素樹脂中でも最も良く知られている四フッ化エチレン樹脂(以下TFEという)は含フッ素ポリマーの極限の形での化学的不活性、低摩擦、非粘着性、誘電特性、極小の吸水率、耐熱耐寒性、耐候性などが最も良い。しかしながらこのTFEは融点を有するが溶融軟化する可塑性がなく、そのため加工性が著しく悪いので粉末冶金に類似の加工法がとられ、その用途が限定されていた。

また熱可塑性フッ素樹脂としては、熱可塑性で押し出し成形が可能であるエチレン-四フッ化エチレン交互共重合樹脂(以下ETFEという)、フッ化ビニリデン樹脂(PVDF)四フッ化エチレン-フッ化ビニリデン交互共重合樹脂、フッ化ビニル樹脂(PVF)、エチレン-塩化三フッ化エチレン交互共重合樹脂(ECTFE)、三フッ化塩化エチレン樹脂(PCTFE)、四フッ化エチレン-六フッ化エチレン交互共重合樹脂(FEP)などが存在し、これらはその分子セグメント内に

- 4 -

ここで本発明の内層には、フッ素樹脂の中でも融点が比較的 low (200℃以下) 成形加工性の容易なフッ化ビニリデン樹脂、四フッ化エチレン-フッ化ビニリデン交互共重合樹脂等が使用できる。高融点を有する他のフッ素樹脂では大型容器への応用は困難な点が多いが前記2種のフッ素樹脂はポリオレフィンと同等の成形加工性を有する為、自動車用ガソリンタンク、工業薬品用容器等の大型多層容器への応用が可能となった。

本発明で外層に使用するポリオレフィンとしては、高、中、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等がある。又ポリオレフィンにガラス繊維を混合すると耐熱性、機械的強度の優れたものになり、無機質充填剤を混合すると剛性が増して成形サイクル短縮等でコスト・ダウンが図れる。本発明において用いられるガラス繊維充填ポリオレフィンは、ポリオレフィン10~95重量%、ガラス繊維5~90重量%、好ましくはポリオレフィン40~80重量%、ガラス繊維20~60重量%である。ガラス繊維

- 6 -

はトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどでポリオレフィンとの親和性を向上させる為に表面処理をするのが好ましい。ガラス繊維の平均長さは0.05〜30mm、好ましくは0.2〜15mmである。

又、無機質充填ポリオレフィンはポリオレフィン40〜90重量%、無機質充填剤10〜60重量%であるが、特に中空成形に用いる無機質充填ポリオレフィンは充填量が高濃度になると成形加工性衝撃強度が低下し容器としての機能が低下する為、充填量に限度がある。よって無機質充填剤の添加量は30〜50重量%が適当である。

本発明において無機質充填剤とは炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩の粉末、カオリンクレー粉、焼成クレー粉、マイカ粉、ケイ酸カルシウム等ケイ酸を主成分とする鉱物の粉末、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩の粉末、ホワイトカーボン等の合成ケイ酸、合成ケイ酸塩の粉末、ボーキサイト等のアルミナ水和物の粉末、酸化チタン等の酸化物の粉末を使用することが出

- 7 -

一成型法により成型することができる。経済的には内層のフッ素樹脂層を薄く、汎用ポリオレフィンの外層を厚くするのが好ましい。

このようにすれば、従来よりも安価にフッ素樹脂の性能を失うことなしに耐薬品性に優れた容器を提供でき、高密度ポリエチレンとの組合せでは耐衝撃性にすぐれた薬品容器、ポリプロピレンとの組合せでは熱殺菌可能な医薬品用容器への応用が可能となった。

以下、本発明の実施例を示す。

#### <実施例1>

外層に密度0.95、メルトインデックス0.3の高密度ポリエチレン(HDPE)中間層に密度0.96メルトインデックス30、酢酸ビニル含有量33wt%のEVA、内層に融点180℃、密度1.77、溶解粘度が加工温度210〜260℃の範囲で $10^1 \sim 10^4$ ポアズのポリフッ化、ビニリデン・ホモポリマー(PVDF)を用い、多層共押出しブロー成形機にて3層構成の重量が45g、内容量が500ccの容器を成形した。

- 9 -

来る。あるいはポリオレフィンへの分散性、ぬれ等の諸性質を改良する目的で各種の有機物、無機物で表面処理された上記無機物粉末も使用出来る。又これらの無機質充填剤は1種類のみの単独でもよくあるいは2種類以上を任意の割合で混合されたものでもよい。

本発明の中間層に用いられるエチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA)又はエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)はこのようなフッ素樹脂とポリオレフィンとを堅固に接着することができる。ここでEEAはエチルアクリレート含有量が10〜25重量%、好ましくは20〜25重量%、EVAは、酢酸ビニル含有量が10〜35重量%、好ましくは25〜35重量%の樹脂が推奨される。また、EEA又はEVAを酸化、ケン化、塩素化、クロルスルホン化あるいはエポキシ化合物やカルボキシル基含有化合物をグラフト重合させたもの等、種々の変性物であっても良く、またこれらの混合物でも良い。

この3層による中空容器は従来の多層押出ブロー

- 8 -

この時の肉厚比は外/中/内=7/1/2であった。

#### <実施例2>

外層及び内層に<実施例1>と同等の樹脂、中間層に密度0.93、メルトインデックス20、エチルアクリレート含有量20wt%のEEAを使用し、実施例1と同様のボトルを成形した。

#### <実施例3>

外層に、実施例1と同等のHDPE、中間層に密度0.96メルトインデックス30、酢酸ビニル含有量33wt%のEVA、内層に融点約150℃、密度1.88、メルトインデックス( $g/10min$ , 230℃, 10kg/cm<sup>2</sup>)30〜40のポリフッ化ビニリデン-コポリマー(四フッ化エチレン・フッ化ビニリデン交互共重合体)を用い、実施例1と同様のボトルを成形した。

#### <実施例4>

外層及び内層に実施例3と同等の樹脂、中間層に密度0.93、メルトインデックス20、エチルアクリレート含有量20wt%のEEAを使用し、

- 10 -

実施例1と同様のボトルを成形した。

＜実施例5＞

外層及び内層に実施例3と同様の樹脂、中間層に密度0.95、M I 1 6、酢酸ビニル含有量28wt%、ケン化度40%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を使用し、実施例1と同様のボトルを成形した。

次に実施例1～実施例5で得られたボトルの物性を表1に示す。

表 1

	総着強度	落下強度
実施例1	700～800g	異常なし
実施例2	300～450g	"
実施例3	800～950g	"
実施例4	350～450g	"
実施例5	300	"

但し落下強度は5℃で、80cm下方のコンクリート上に落とした時の異常の有無を示す。